

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-288981**
(43)Date of publication of application : **10.10.2003**

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : **2002-092323**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **28.03.2002**

(72)Inventor : **MISHIMA MASAYUKI**

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element having an improved durability, luminous efficiency, and luminance, effectively applicable to a surface light source such as a full color display, a backlight, or an illumination light source, and a light-source array of a printer or the like.

SOLUTION: In the light emitting element, a negative electrode, one or more organic compound layers having at least a light emitting layer, and a transparent positive electrode are sequentially laminated on a substrate. The light emitting element further includes a moisture/oxygen absorption layer containing a reducing compound between the substrate and the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-288981

(P2003-288981A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-92323(P2002-92323)

(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 三島 雅之

神奈川県足柄市中沼210番地 富士写真フ

イルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB12 AB13

BB05 CA06 DB03 FA02

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性に優れ、発光効率及び発光輝度が高い発光素子を提供する。

【解決手段】 基板上に陰極と、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層と、透明陽極とを順次積層している発光素子であって、基板と陰極との間に還元性化合物を含有する水分酸素吸収層を有する発光素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に陰極と、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層と、透明陽極とを順次積層している発光素子であって、基板と陰極との間に還元性化合物を含有する水分酸素吸収層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】還元性化合物が還元性金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】還元性金属酸化物がSiO、GeO、SnO、FeOから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の発光素子。

【請求項4】還元性化合物が、仕事関数が4.0eV以下の、金属又は合金であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子に関するものであり、詳しくは、発光輝度及び耐久性に優れた発光素子、特に有機発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般有機発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導体から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機発光素子においては、駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低いという問題があったが、近年これを解決する技術が種々報告されている。その一例として、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する有機発光素子が提案されている。（アプライド フィジクスレーズ、51巻、913頁、1987年）。この有機発光素子の場合、電子輸送材からなる電子輸送層と、正孔輸送材からなる正孔輸送層との積層二層型の構造を有し、単層型の構造を有する従来の有機発光素子に比べて発光特性が大幅に向上している。この有機発光素子においては、前記正孔輸送材として低分子アミン化合物を用い、前記電子輸送材、兼発光材料として8-キノリノールのAl錯体（Alq）を用いており、発光は緑色である。

【0004】その後、このような蒸着により有機薄膜を形成した有機発光素子が、数多く報告されている（マクロモレキュラー シンポジウム、125巻、1頁、1997年記載の参考文献参照）。しかしながら、このよ

うな有機発光素子の場合、無機LED素子や、蛍光管に比べ非常に発光効率が低いという大きな問題がある。現在提案されている有機発光素子の殆どは、有機発光材料の一重項励起子から得られる蛍光発光を利用したものである。単純な量子化学のメカニズムにおいては、励起子状態において、蛍光発光が得られる一重項励起子と、燐光発光が得られる三重項励起子との比は、1対3であり、前記蛍光発光を利用している限りは励起子の25%しか有効活用できず発光効率の低いものとなる。それに対して三重項励起子から得られる燐光を利用できるようになれば、発光効率を向上できることになる。

【0005】そこで、近年、イリジウムのフェニルピリジン錯体を用いた燐光利用の有機発光素子が報告されている（アプライド フィジクスレーズ、75巻、4頁、1999年、ジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジクス、38巻、L1502頁、1999年）。これらによると、従来の蛍光利用の有機発光素子に対して、2～3倍の発光効率を示す旨が報告されている。しかし、理論的な発光効率限界よりは低く、更なる効率向上が求められている。また、これらの有機発光素子の場合、低分子化合物を蒸着法等の乾式法で製膜しているため、低分子化合物の結晶化による劣化が避けられず、また、製造コストが高く、製造効率が悪いという重大な問題がある。

【0006】一方、製造コストの低減や、バックライト、照明光源等の大面積素子への応用の目的で、高分子化合物を湿式製膜法により製膜した有機発光素子が報告されている。該高分子化合物としては、例えば、緑色の発光を示すポリパラフェニレンビニレン（ネイチャー、347巻、539頁、1990年）、赤橙色の発光を示すポリ（3-アルキルチオフェン）（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、30巻、L1938頁、1991年）、青色発光素子としてポリアルキルフルオレン（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、30巻、L1941頁、1991年）などが挙げられる。また、特開平2-223188号公報においては、低分子化合物をバインダー樹脂に分散させ、湿式塗布で製膜する試みも報告されている。しかしながら、いずれの場合も、一重項励起子から得られる蛍光発光を利用したものであり、発光効率の低いという根本的な問題がある。

【0007】上記塗布型素子、蒸着型素子、一重項発光素子、三重項発光素子いずれの素子もその耐久性は満足するものが得られていない。その大きな一つの要因として水分を挙げることができる。発光素子内に水分が存在すると、電気分解により水が酸素と水素に分解され、それが耐久性悪化の原因となる。また水が陰極と反応し耐久性悪化の原因となる。この水分を取り除く方法として封止素子内に乾燥剤を入れる方法が提案されているが（特開平9-148066号公報）、この方法では罅隙

気内の水分を取り除くことはできるが、基板や有機化合物層内の水分は除去できない。また、特開2002-8852号公報にはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を発光素子の封止空間に設置することを提案している。しかしこれらの金属は水分や酸素に対して非常に反応性が高いため封止空間に設置すると不安定であり、安定した耐久性は得られない。それ故に本分野では素子内の水分を徹底的に除去する方法が強く望まれている。

【0008】一方、陽極層と陰極層の配置を逆転させ、基板側に陰極を配置して、基板と反対側である陽極層側から発光した光を取り出す構成（以下、逆構成とよぶ。）とすることも考えられている。

【0009】逆構成の利点の一つは、開口率（実際に発光する部分が画素中に占める割合）が高いことが挙げられる。通常、透光性の基板上に、 α -Si、ポリシリコンなどからなるTFT（thin film transistor）が、画素一つに対して少なくとも一つ又は二つ設けられ、さらにTFTを選択してONするために走査電極線及び信号電極線が前期基板上に多数設けられていた。TFT素子と有機発光素子とを絶縁するために、TFT上には窒化シリコン又は酸化シリコンなどからなる絶縁膜が設けられている。

【0010】しかしながら、TFTの厚さは、ゲート及びドレイン、ソース電極を含め $0.2\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ となり凹凸があるので、これを避けて下部電極を形成する必要があり、画素中に非発光部分が生ずるのを避けることができなかった。透光性基板側より光を取り出す場合には、さらに走査電極線及び信号電極線も光を遮るため画素の開口率が小さかった。前記逆構成の素子はTFTが設けられた基板と反対側から光を取り出すため、高い開口率を得ることができる。

【0011】また、基板側から光を取り出す必要がないため、非透光性の基板を用いることができる。例えば、ポリイミドフィルムを用いた屈曲自在のフレキシブル基板等、基板の選択の幅を広げることが可能となる。さらに、有機層より先に陰極層を製膜するので、陰極層製膜時のアッシングによる有機層へのダメージを避けられるという利点もある。

【0012】逆構成素子においても前記と同様の耐久性的問題が大きな課題となっている。本発明はこれらの課題を鑑み、逆構成素子で、さらに耐久性向上を図ったものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における前記諸問題を解決し、前記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源や、プリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性と発光輝度に優れた発光素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、以下の手段により達成された。

（1）基板上に陰極と、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層と、透明陽極とを順次積層している発光素子であって、基板と陰極との間に還元性化合物を含有する水分酸素吸収層を有することを特徴とする発光素子である。

（2）還元性化合物が還元性金属酸化物であることを特徴とする前記（1）記載の発光素子である。

（3）還元性金属酸化物がSiO、GeO、SnO、FeOから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記（2）記載の発光素子である。

（4）還元性化合物が、仕事関数が 4.0eV 以下の、金属又は合金であることを特徴とする前記（1）記載の発光素子である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の発光素子は、基板上に、陰極と、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層と、透明陽極とをこの順に設けた発光素子であって、基板と陰極との間に、還元性化合物を含有する水分酸素吸収層を有する発光素子である。

【0016】本発明において、水分酸素吸収層とは、発光素子の内部空間において、水分と常温で反応して水素ガスを発生し、かつ常温で酸素と反応する材料を含む層を意味する。

【0017】図1は本発明における発光素子の概略図である。図1において1は基板、2は水分酸素吸収層、3は陰極、4は有機化合物層、5は透明陽極、6は封止部材を示す。図1において2、3、4、5からなる発光積層体は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で、基板1及び封止部材6により封止され、外部の空気と遮断される。

【0018】本発明において、水分酸素吸収層2は、基板と陰極との間に設置される。これにより、基板に含まれる水分が陰極に影響することなく、効率よく水分酸素吸収層に吸収される。また活性なアルカリ金属やアルカリ土類金属さえも安定に取り扱うことが可能となる。

【0019】本発明の水分酸素吸収層に用いられる材料は還元性化合物である。還元性化合物としては例えば、最高酸化価数よりも小さな金属酸化物、金属窒化物、金属ハロゲン化物、仕事関数が 4.0eV よりも小さな（より好ましくは 3.7eV ）、金属もしくは合金、又はイオン化ポテンシャルが 5.0eV よりも小さな有機化合物が有る。中でも取り扱い性や入手の容易さから、最高酸化価数よりも小さな還元性金属酸化物、又は仕事関数が 4.0eV よりも小さな、金属もしくは合金が好ましい。なお本発明における金属酸化物の金属とは、長周期型周期律表においてIIIA族ないしVIB族の間

で、かつ第4周期から第6周期にある、元素と、Al、Si、Pの各元素とを合わせた元素を意味する。

【0020】還元性金属酸化物としてはSiO、GeO、SnO、FeO、MnO、WOが好ましく、更に好ましくはSiO、GeO、SnO、FeOである。

【0021】仕事関数が4.0eVよりも小さな、金属又は合金としては例えばCa、Ce、Cs、Er、Eu、Gd、Hf、K、La、Li、Mg、Nd、Rb、Sc、Sm、Y、Yb、Zn等の金属や合金を挙げることができるが、中でも入手のし易さや取り扱いやすさの点から、Ca、Li、Mgの中から選ばれる少なくとも一種の金属又は合金であることが最も好ましい。

【0022】水分酸素吸収層の設置方法は特に限定されることはないが、中でも蒸着法やスパッタ法に依ることが好ましく、陰極の設置法と同じ方法で設置することが好ましい。陰極の設置法と同じ方法で水分酸素吸収層を設置することにより、水分酸素吸収層を設置した後に連続して陰極を設置することができ、工程を簡略化することができる。

【0023】水分酸素吸収層の厚みは特に限定されることはないが、水分、酸素を吸収する充分な量の水分、酸素吸収剤が含まれていれば良く、10nm以上1μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは50nm以上500nm以下である。これよりも薄いと水分吸収能力が低下し好ましくない。またこれよりも厚いと製膜に時間がかかり、また基板や陰極との剥離等の問題が生じ好ましくない。

【0024】以下、本発明の発光素子について詳細に説明する

—基板—

本発明で使用する基板の具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、ポリイミド、等の有機材料が挙げられる。有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

【0025】基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、前記形状としては、板状である。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0026】基板は、無色透明であってもよいし、不透明であってもよい。基板には、その表面又は裏面（前記透明陽極側）に透湿防止層（ガスバリア層）を設けるこ

とができる。前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。該透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。基板には、さらに必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【0027】—陰極—

前記陰極としては、通常、前記有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0028】前記陰極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5eV以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム—カリウム合金、リチウム—アルミニウム合金、マグネシウム—銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

【0029】これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ度類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。前記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと0.01～10質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム—アルミニウム合金、マグネシウム—アルミニウム合金など）をいう。

【0030】なお、前記陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されている。

【0031】前記陰極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができるが、本発明においては真空機器内でおこなう。例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、前記陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

【0032】なお、陰極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0033】また、前記陰極と前記有機化合物層との間に前記アルカリ金属又は前記アルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を0.1～5 nmの厚みで挿入してもよい。なお、該誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0034】前記陰極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10 nm～5 μmであり、50 nm～1 μmが好ましい。

【0035】—有機化合物層—

本発明において、前記有機化合物層は、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層からなる。なお以下において誘導体という用語は、その化合物自身とその誘導体を意味するものとする。

—有機化合物層の構成—

【0036】具体的な層構成としては、透明陽極／発光層／陰極、透明陽極／発光層／電子輸送層／陰極、透明陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、透明陽極／正孔輸送層／発光層／陰極、透明陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、透明陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極等が挙げられる。

【0037】—発光層—

本発明に用いられる発光層は、少なくとも一種の発光材からなり、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ホスト材を含んでも良い。本発明に用いられる発光材としては特に限定されることはなく、蛍光発光性化合物又は燐光発光性化合物であれば用いることができる。例えば蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらは一種もしくは二種以上を混合して用いることができる。

【0038】燐光発光性化合物としては特に限定されることはないが、オルトメタル化金属錯体、又はポルフィリン金属錯体が好ましい。

【0039】前記オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、

232頁、裳華房社（1982年発行）やH.Yersin著

「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を含む前記有機化合物層は、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

【0040】前記オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。前記オルトメタル化金属錯体は、前記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

【0041】本発明で用いるオルトメタル化金属錯体はInorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁., 同1988年, 27号, 3464頁., 同1994年, 33号, 545頁. Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁. J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁. J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁. 等、種々の公知の手法で合成することができる。前記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。また、ポルフィリン金属錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。前記燐光発光性の化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、前記蛍光発光性化合物と燐光発光性化合物を同時に用いても良い。本発明においては、発光輝度、発光効率の点から、前記燐光発光性化合物を用いることが好ましい。

【0042】前記正孔輸送材としては、低分子正孔輸送材、高分子正孔輸送材いずれも用いることができ、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているもので有れば限定されることはなく、例えば以下の材料を挙げることができる。カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等

の高分子化合物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記正孔輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。

【0043】前記電子輸送材としては電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば制限されることはなく例えば以下の材料を挙げることができる。トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。前記電子輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。

【0044】前記ホスト化合物とは、その励起状態から前記蛍光発光性化合物又は燐光発光性の化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該蛍光発光性又は燐光発光性の化合物を発光させる機能を有する化合物のことである。前記ホスト材としては励起子エネルギーを発光材にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、具体的にはカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、

チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0045】前記ホスト化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記ホスト化合物の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～99.0質量%である。

【0046】前記その他の成分としては、特に本発明においては発光層には必要に応じて、電氣的に不活性なポリマーバインダーを用いることができる。必要に応じて用いられる電氣的に不活性なポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。前記発光層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該発光層を湿式製膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

【0047】—他の有機化合物層—

本発明においては、必要に応じて他の有機化合物層を設けてもよい。例えば透明電極と発光層の間に正孔注入層や正孔輸送層、発光層と陰極との間に電子輸送層や電子注入層を設けてもよい。

【0048】正孔輸送層、正孔注入層には、前記正孔輸送材が、電子輸送層、電子注入層には前記電子輸送材が好適に用いられる。

【0049】—有機化合物層の形成—

前記有機化合物層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法いずれによっても好適に製膜することができる。

【0050】なかでも、前記湿式製膜法による塗布形成の場合、前記有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られる点で有利である。なお、これらの製膜法の種類の選択は、該有機化合物層の材料に応じて適宜おこなうことができる。前記湿式製膜法により製膜した場合は、製膜した後、適宜乾燥を行うことができ、該乾燥の条件としては特に制限はないが、塗布形成した層が損傷しない範囲の温度等を採用することができる。

【0051】前記有機化合物層を前記湿式製膜法で塗布形成する場合、該有機化合物層には、バインダー樹脂を

添加することができる。この場合、該バインダー樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0052】前記有機化合物層を湿式製膜法により塗布形成する場合、該有機化合物層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いられる溶剤としては、特に制限はなく、前記正孔輸送材、前記オルトメタル化錯体、前記ホスト材、前記ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択することができ、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0053】なお、前記塗布液における固形分量溶剤に対する固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。

【0054】-透明陽極層-

前記透明陽極層としては、通常、有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0055】前記透明陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、又はこれらの混合物を好適に挙げられ、仕事関数が4.0 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーパした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、前記半導性金属酸化物又は金属化合物の分散物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

【0056】前記透明陽極は例えば、本発明においては真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って有機化合物層上に形成することができる。例えば、前記透明陽極の材料として、ITOを選択する場合には、該透明陽極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。

【0057】なお、前記透明陽極層のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0058】前記透明陽極層の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10 nm～50 μmであり、50 nm～20 μmが好ましい。前記透明陽極の抵抗値としては、 $10^6 \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^5 \Omega/\square$ 以下がより好ましい。 $10^5 \Omega/\square$ 以下の場合、本発明のバスライン電極を設置することにより性能の優れた大面積発光素子を得ることができる。前記透明陽極は、無色透明であっても、有色透明であってもよく、該透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0059】-その他の層-

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護層などが挙げられる。前記保護層としては、例えば、特開平7-85974号公報、同7-192866号公報、同8-22891号公報、同10-275682号公報、同10-106746号公報等に記載のものが好適に挙げられる。前記保護層の形状、大きさ、厚み等については、適宜選択することができ、その材料としては、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものを該発光素子内に侵入乃至透過させるのを抑制する機能を有していれば特に制限はなく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、等が挙げられる。

【0060】前記保護層の形成方法としては、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法、などが挙げられる。

【0061】更に、本発明においては、発光素子における各層への水分や酸素の侵入を防止する目的で、封止層を設けるのも好ましい。前記封止層の材料としては、例

えば、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含む共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びジクロロジフルオロエチレンから選択される2種以上の共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素、液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの、などが挙げられる。

【0062】さらに本発明においては、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を設けることができる。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが例えば酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

【0063】本発明の発光素子は、前記陽極と前記陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～40ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号、等に記載の方法を利用することができる。

【0064】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0065】実施例1

基板として厚みが0.2mmのポリエステルフィルム（帝人テトロンフィルムO、帝人（株）製）を2.5cm角に切断し、これに蒸着法によりSiOを50nm製膜した（水分酸素吸着層）。この上に250nmの膜厚でAlを製膜した（陰極）。さらに蒸着法によりLi

Fを3nm製膜した（電子注入層）。その上に、電子輸送材として2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリイル)トリス[3-(2-メチルフェニル)-3H-イミダゾ[4, 5-b]ピリジン]を1nm/秒の速度で蒸着して0.024μmの電子輸送層を設けた。この上に燐光発光材であるオルトメタル錯体としトリス(2-フェニルピリジル)イリジウム錯体及びホスト材として、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルをそれぞれ0.1nm/秒、1nm/秒の速度で共蒸着して、0.024μmの発光層を得た。さらにこの上に正孔輸送層として、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニルベンジジンを真空蒸着法にて1nm/秒の速度で0.04μm設けた。

【0066】その後、In₂O₃含有率が95質量%であるITOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基板温度100℃、酸素圧1×10⁻³Pa）により、透明電極層としてのITO薄膜（厚み0.2μm）を形成した。陽極、陰極よりそれぞれアルミニウムのリード線を出して発光素子を作成した。該素子を窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ガラス製の封止容器で紫外線硬化型接着剤（長瀬チバ製、XNR5493T）を用いて封止して本発明における発光素子を作製した。

【0067】該発光素子を用いて、以下の方法で評価した。東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。その時（初期）の最高輝度をL_{max}、L_{max}が得られた時の電圧をV_{max}とした。さらに200cd/m²時の発光効率を(η₂₀₀)表1に初期として示した。また、この発光素子を85℃、95%RHの条件で、30日放置し、30日保存後の発光性能を測定して、耐久性を試験した。該条件で30日保存した後のL_{max}、V_{max}、η₂₀₀を表1に30日後として示した。

【0068】実施例2

実施例1において、水分酸素吸着層に用いる材料としてSiOの代わりにGeOを用いる以外は、実施例1と同じ方法で発光素子を作製し評価した。その結果を表1に示した。

【0069】実施例3

実施例1において、水分酸素吸着層に用いる材料としてSiOの代わりにSnOを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作製し、評価した。その結果を表1に示した。

【0070】実施例4

実施例1において、水分酸素吸着層に用いる材料としてSiOの代わりにFeOを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作製し、評価した。その結果を表1に示した。

【0071】実施例5

実施例1において、水分酸素吸着層に用いる材料として

SiOの代わりにCa（仕事関数3.0eV）を用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作製し、評価した。その結果を表1に示した。

【0072】実施例6

実施例1において、水分酸素吸着層に用いる材料としてSiOの代わりにLi（仕事関数2.9eV）を用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作製し、評価した。その結果を表1に示した。

【0073】比較例1

実施例1において、水分酸素吸着層を設置しない以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作製し、評価した。その結果を表1に示した。実施例と比較して暗点部が多く、外部量子効率も低く、耐久性も悪いものであった。

【0074】

【表1】

		L_{max} (Cd/m^2)	V_{max} (V)	η_{200} (%)
実施例1	初期	82000	13	16.7
	30日後	76000	13	16.0
実施例2	初期	80000	13	16.1
	30日後	75000	13	15.0
実施例3	初期	78000	13	16.2
	30日後	74000	13	15.0
実施例4	初期	78000	13	16.0
	30日後	72000	13	15.0
実施例5	初期	81000	13	16.2
	30日後	73000	13	15.4
実施例6	初期	80000	13	16.5
	30日後	71000	13	15.2
比較例1	初期	80000	13	16.0
	30日後	7800	20	5.7

【0075】

【発明の効果】本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、ディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源に有効に利用でき、耐久性が優れ、高輝度で発光効率が極めて高い発光素子を提供することができる。

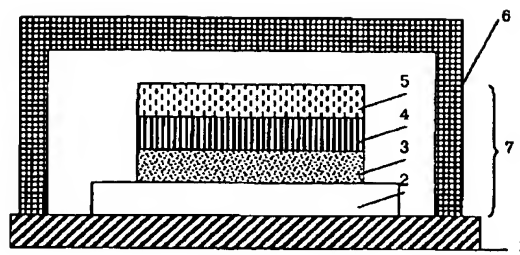
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の断面図の一例

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 水分酸素吸着層
- 3 陰極
- 4 有機化合物層
- 5 陽極
- 6 封止部材
- 7 発光積層体

【図1】



DIALOG(R)File 347: O
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07795023
LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: 2003 -288981 [JP 2003288981 A]
PUBLISHED: October 10, 2003 (20031010)
INVENTOR(s): MISHIMA MASAYUKI
APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
APPL. NO.: 2002-092323 [JP 200292323]
FILED: March 28, 2002 (20020328)
INTL CLASS: H05B-033/04; H05B-033/14

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element having an improved durability, luminous efficiency, and luminance, effectively applicable to a surface light source such as a full color display, a backlight, or an illumination light source, and a light-source array of a printer or the like.

SOLUTION: In the light emitting element, a negative electrode, one or more organic compound layers having at least a light emitting layer, and a transparent positive electrode are sequentially laminated on a substrate. The light emitting element further includes a moisture/oxygen absorption layer containing a reducing compound between the substrate and the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO